

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-215845

(43)Date of publication of application : 06.08.1992

(51)Int.Cl.

B01J 23/89
B01D 53/36

(21)Application number : 02-282867

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB
INC

TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 19.10.1990

(72)Inventor : NAKAMURA TAMOTSU

SHINJO HIROBUMI

YOKOTA KOJI

MATSUMOTO SHINICHI

(54) CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GAS

(57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently remove hydrocarbons, carbon monoxides and nitrogen oxides in exhaust gas by contacting catalysts comprising transition metal oxides and precious metal (excluding gold) with exhaust gas of internal combustion engine or the like at a temperature of 250° C or lower.

CONSTITUTION: Metal nitrates, organic metal salts or metal chlorides of transition metal are thermally decomposed, which are impregnated with an aqueous solution of precious metal salts (excluding gold). As a result, catalysts for purifying exhaust gas comprising one or more kinds of transition metal oxides and one or more kinds of precious metals (excluding gold) are obtained. The transition metal oxides, for example, are Co₃O₄, NiO, Fe₂O₃, Cr₂O₃, Mn₂O₃, etc., and precious metals are Pt, Rh, Pd. The transition metal oxides discharge O₂ occluded in transition metal itself at a temperature of 250° C or lower and accelerate the reaction with CO adsorbed preferentially on precious metals and convert the CO to CO₂, so that O₂, HC and NO are adsorbed on the precious metals thereby enabling purification of HC and NO.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3251009号
(P3251009)

(45) 発行日 平成14年1月28日 (2002.1.28)

(24) 登録日 平成13年11月16日 (2001.11.16)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

B 0 1 J 23/89

Z A B

B 0 1 J 23/89

Z A B A

B 0 1 D 53/94

23/64

1 0 4 A

B 0 1 J 23/652

1 0 3 A

23/656

B 0 1 D 53/36

1 0 4 A

請求項の数 4 (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平2-282867

(22) 出願日

平成2年10月19日 (1990.10.19)

(65) 公開番号

特開平4-215845

(43) 公開日

平成4年8月6日 (1992.8.6)

審査請求日

平成9年1月27日 (1997.1.27)

(73) 特許権者 999999999

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41
番地の1

(73) 特許権者 999999999

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(74) 上記1名の代理人 999999999

弁理士 渡辺 丈夫

(72) 発明者 中村 保

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41
番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 新庄 博文

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41
番地の1 株式会社豊田中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】コバルト、ニッケル、鉄、クロム、マンガンのうちのいずれかの酸化物の一種以上と白金、ロジウム、パラジウムの一種以上とからなり、前記酸化物の少なくとも一種と前記白金およびロジウムならびにパラジウムの少なくとも一種とが接触する界面で固溶し合って250℃以下の温度において内燃機関などの排気ガス中の炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物の浄化機能を生じるように構成されていることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】コバルト、ニッケル、鉄、クロム、マンガンのうちのいずれかの酸化物の一種以上と白金、ロジウム、パラジウムの一種以上とからなり、かつ前記酸化物に対する前記白金およびロジウムならびにパラジウムの少なくとも一種の量が0.05～1.2at%であり、前記酸化

2

物の少なくとも一種と前記白金およびロジウムならびにパラジウムの少なくとも一種とが接触する界面で固溶し合って250℃以下の温度において内燃機関などの排気ガス中の炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物の浄化機能を生じるように構成されていることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項3】コバルト、ニッケル、鉄、クロム、マンガンのうちのいずれかの酸化物の一種以上と白金、ロジウム、パラジウムの一種以上とからなる排気ガス浄化用触媒の製造方法において、

10 コバルト、ニッケル、鉄、クロム、マンガンのうちのいずれかの化合物の沈澱と前記白金およびロジウムならびにパラジウムの少なくとも一種の化合物の沈澱との混合物を乾燥して粉末を作成し、その粉末を空気中で加熱して焼成することを特徴とする排気ガス浄化用触媒の製造

方法。

【請求項4】コバルト、ニッケル、鉄、クロム、マンガンのうちのいずれかの酸化物の一種以上と白金、ロジウム、パラジウムの一種以上とからなる排気ガス浄化用触媒の製造方法において、

コバルト、ニッケル、鉄、クロム、マンガンのうちのいずれかの化合物の粉末に、前記白金およびロジウムならびにパラジウムの少なくとも一種の化合物の水溶液を含浸させた後、前記粉末を空气中で加熱して焼成することを特徴とする排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

本発明は自動車等の内燃機関、石油ストーブあるいは工場等から排出される炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)ならびに窒素酸化物(NO_x)を250℃以下の低温において効率良く除去する触媒およびその製造方法に関する。

(従来技術)

最近、自然環境の維持が特に重視されつつあり、自動車等の排気ガスの規制が強化される傾向にある。規制強化の一貫として自動車の運転始動時(コールドスタート)の排気ガスからのNO_x、HC、CO浄化の問題がある。コールドスタート時の触媒層温度は、排気熱によって加熱されるまでの間(約2分間)、300℃以下と低く、従来の白金(Pt)、ロジウム(Rh)等の貴金属からなる触媒金属、助触媒であるセリア(CeO₂)等の希土類酸化物とアルミナ(Al₂O₃)等の担体からなる自動車排気用三元触媒では浄化活性を十分発揮する温度が300℃以上と高いため排気熱によって触媒層が300℃以上に加熱されるまでに排出される前記有害成分、特にHCは十分に浄化されないのが現状である。そのため、①コールドスタート時に触媒が活性を発揮する温度まで加熱するためのヒータを内蔵した触媒コンバーターや、②触媒の活性が生じるまでの間、前記有害成分をゼオライト等を用いた吸着トラップャーによってトラップする方法、③COを酸化する能力を-70℃から有している金(Au)/酸化鉄(Fe₂O₃)触媒を用いる方法等が考えられている。しかし、それらはコスト面と技術的問題を有し、すなわち①ではヒータ用バッテリーの容量の問題、すなわちヒータ加熱に余分の電力が必要となって従来のバッテリーでは容量が不足し大容量のバッテリーが必要となる。②ではコールドスタート時に排出されるHCをすべて吸着するためには非常に大きな吸着トラップャを設ける必要がある。③ではHC浄化能が極めて劣っている点が大きな問題となっている。

また石油ストーブ等においても、低温時に発生するHC等の有害ガスの除去について同様な問題がある。

(発明の目的)

本発明は上記従来技術の欠点を解消するため、250℃以下の低温域において、自動車等の内燃機関等から排出さ

れる排気ガス中のNO_x、HC、CO特にHCを効率良く除去可能な新たな排気ガス浄化用の触媒およびその製造方法を提供することを目的とする。

(第1発明の説明)

本第1発明は、コバルト、ニッケル、鉄、クロム、マンガンのうちのいずれかの酸化物の一種以上と白金、ロジウム、パラジウムの一種以上とからなり、前記酸化物の少なくとも一種と前記白金およびロジウムならびにパラジウムの少なくとも一種とが接触する界面で固溶し合

って250℃以下の温度において内燃機関などの排気ガス中の炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物の浄化機能を生じるように構成されていることを特徴とする排気ガス浄化用触媒である。

本触媒によれば250℃以下という低温域においてHC、CO、NO_xを効率良く浄化できる。特に従来の触媒ではほとんど浄化できなかったHCの浄化を可能とした。

本触媒のかかる作用は明確ではないが以下のように考えられる。

従来の前記三元触媒は排気ガス中の有害成分であるCO、HC、NO_xを貴金属上に吸着し、以下に示すような反応によって除去するものである。



また助触媒であるCeO₂に代表される希土類酸化物は担体の熱安定性の向上、貴金属の高分散化の確保とともに、400℃以上において還元雰囲気下、すなわち排気ガス中に酸素(O₂)が不足していてもCeO₂がO₂を貴金属に供給するいわゆるO₂ストレージ能によりCOやHCの酸化を進行させる働きを有する。しかし、250℃以下の低温ではCOの貴金属への吸着が優先しておこり、O₂、HC等の吸着が妨げられHC、NO_xの除去がほとんど行われなくなり、また、CeO₂のO₂供給も250℃以下という低温ではほとんど行われずCeO₂のO₂ストレージ能に基づくHC等の浄化も不可能であった。

本発明におけるコバルト、ニッケル、鉄、クロム、マンガンのうちのいずれかの酸化物は前記CeO₂とは異なり250℃以下の低温でコバルト、ニッケル、鉄、クロム、マンガンのうちのいずれかの金属自身が吸蔵しているO₂を吐き出して白金およびロジウムならびにパラジウムに優先的に吸着したCOとの反応を促進せしめ、COをCO₂に変えることができ、そのためO₂、HCやNO_xをも白金およびロジウムならびにパラジウムに吸着できるようにし、HCやNO_xの浄化を可能とするのである。

また、このように前記した反応①～④が行われるためその反応熱によって触媒自身の温度が上昇して触媒活性も高められることになる。

(第1発明のその他の発明の説明)

前記第1発明においてコバルト、ニッケル、鉄、クロ

ム、マンガンの中のいずれかの金属の酸化物は Co_3O_4 、 NiO 、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Ni_2O_3 等が挙げられるが、これらは例示にすぎない。これらの1種以上を用いる。これらいずれかの金属酸化物の大きさは 2000\AA 以下、また、比表面積は $0.2\sim 200\text{m}^2/\text{g}$ で用いる。この範囲を超えると良好な浄化活性を発揮できない。望ましくは 100\AA 以下、 $50\text{m}^2/\text{g}\sim 200\text{m}^2/\text{g}$ が良い。

貴金属としてRh、Pt、Pdの1種以上を用いる。その量は前記金属酸化物に対し $0.05\sim 10\text{at}\%$ とする。 $0.05\text{at}\%$ 以下だと浄化活性が発揮されず、逆に $10\text{at}\%$ 以上だと前記貴金属の量が多すぎて互いに凝集してしまい活性が低下することになる。望ましくは $1\sim 1.2\text{at}\%$ が良い。前記貴金属の粒径は 500\AA 以下とする。

前記金属酸化物と前記貴金属とは均一に混合して用いる。前記したように貴金属の表面に吸着したCOを金属酸化物から吐き出される O_2 によって酸化してCOを効率良く貴金属表面から除去するためには貴金属と金属酸化物とが密接して存在していることが必要である。またこれら両物質が接触する界面は固溶し合っている方が良好な浄化特性を発揮する。

本発明に係る触媒は以下に示す方法によって製造する。

従来公知の方法、①前記金属の硝酸塩、有機金属塩又は金属塩化物を熱分解したものに前述した貴金属のいずれかの塩の水溶液を含浸して製造する方法、②上記各種金属塩を加水分解し、得られた水酸化物を焼成後、前述したいずれかの貴金属を担持する方法、③前述した金属の塩と前述したいずれかの貴金属の塩とからなる混合溶液から共沈して製造する方法のいずれかを用いてもよい。

より具体的には、本発明の方法は、前述した金属の化合物の沈澱と前記のいずれかの貴金属の化合物の沈澱との混合物を乾燥して粉末を作成し、その粉末を空气中で加熱して焼成する製造方法である。

あるいは、前述したいずれかの金属の化合物の粉末に、前記のいずれかの貴金属の化合物の水溶液を含浸させた後、前記粉末を空气中で加熱して焼成する製造方法である。

前記の金属酸化物と前記貴金属とからなる触媒は、粉状、ペレット状、ハニカム状等その形状・製造は問わない。また粉末状の触媒にアルミナゾルやシリカゾル、ジルコニアゾル、チタニアゾル等のバインダーを添加して、所定の形状に成形したり、水を加えて、スラリー状としてハニカム等の形状のアルミナ等の耐火性基体に塗布してもよい。

実施例

本発明に係る触媒を製造し、該触媒について理論空燃比のモデルガスをを用い、 NO_x 、CO、HCに対する浄化活性評価を行った。また比較触媒についても同様の活性評価を行った。

実施例 1

硝酸コバルト54gと硝酸パラジウム0.433gとを、イオン交換水2に溶かしたもの（原子比Pd:Co=1:100）を室温下で、分液ロートより約 $0.6\text{m}/\text{sec}$ 速度で、炭酸ナトリウム50gをイオン交換水2に溶かしたアルカリ性水溶液に滴下、攪拌する。この溶液を一時間放置した後、ろ過、洗浄し、減圧乾燥する。そして得られた粉末を空气中で 350°C 3時間焼成した。この焼成物を約 $2\sim 3\text{mm}$ のサイコロ状に圧粉成型し、Pdと Co_3O_4 とからなる実施例触媒No.1を得た。

実施例 2

実施例1の方法において、硝酸パラジウムの代わりにジニトロジアミノPtを用い（PtとCoとの原子比は1:100と同一）アルカリ性水溶液として炭酸アンモニウムを用いた以外は同一の条件でPtと Co_3O_4 とからなる触媒No.2を得た。

実施例 3

硝酸コバルト水溶液（50g/l）を、炭酸ナトリウム水溶液（50g/l）に滴下して攪拌し、水酸化コバルトを沈澱させた後、ろ過、洗浄し、さらに減圧乾燥し、その後空气中で 350°C 3hr焼成して得た粉末に硝酸Pd水溶液をPd含有量として $1\text{at}\%$ 含浸し、その後空气中 350°C で焼成した。この焼成物を $2\sim 3\text{mm}$ のサイコロ状に圧粉成型し、Pdと Co_3O_4 とからなる実施例触媒No.3を得た。

実施例 4

実施例3の方法において硝酸Pdの代わりにジニトロジアミノPtを用いた以外は同一の条件でPtと Co_3O_4 とからなる実施例触媒No.4を得た。

実施例 5

硝酸Coを 600°C 空气中5hr焼成し、熱分解させ Co_3O_4 を得る。この Co_3O_4 粉末に硝酸Pd含有量 $3.5\text{at}\%$ になるように含浸し、その後空气中で 350°C 3hr焼成した。この焼成物を $2\sim 3\text{mm}$ のサイコロ状に圧粉成型し、Pdと Co_3O_4 とからなる実施例触媒No.5を得た。

実施例 6

実施例5の方法において、硝酸Pdの代わりにジニトロジアミノPtを用いた以外は同一の条件でPtと Co_3O_4 とからなる実施例触媒No.6を得た。

実施例 7

実施例5の方法において、硝酸Coの代わりに硝酸Niを用いた以外は同一の条件でPdとNiOとからなる実施例触媒No.7を得た。

実施例 8

実施例5の方法において、硝酸Coの代わりに硝酸第二鉄を用いた以外は同一の条件で、Pdと Fe_2O_3 とからなる実施例触媒No.8を得た。

実施例 9

実施例1の方法において、硝酸コバルト54gと硝酸パラジウム0.433gの他に硝酸ニッケル18gを加え、そして炭酸ナトリウム量を70gとした。それ以外は同一の条件

でPdとNiOならびに Co_3O_4 とからなる実施例触媒No.9を得た。

比較例 1

比表面積約 $220\text{m}^2/\text{g}$ La含有の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (LaO .03mol/120g) 粉末120g中に CeO_2 として0.3mol含有する様に硝酸Ceを用い含浸させ 650°C 3hr大気中で焼成、その後Pt量として1.5g含有する様にジニトロジアミノPt水溶液を用い、含浸させ大気中で 250°C 、3hr仮焼した。その後、Rh量として0.3g含有する様に硝酸Rh水溶液を用いて含浸させ 110°C 一昼夜空气中乾燥させた。これを2~3mm程度のサイコロ状に圧粉成型し、比較触媒No.C1を得た。本比較触媒は、通常自動車排気触媒に用いられているPt-Rh系三元触媒である。

比較例 2

実施例1の方法において、硝酸パラジウムを加えないでそれ以外は同一の条件で Co_3O_4 のみからなる比較例触媒No.C2を得た。

比較例 3

比表面積約 $140\text{m}^2/\text{g}$ の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ペレット担体 (2~3mmφ) を硝酸パラジウム水溶液に浸漬し、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 重量に対しPd量が0.14wt%になる様に含浸し、空气中 110°C 、5hr乾燥し、 600°C 空气中3hr焼成した。この焼成物を約2~3mmのサイコロ状に圧粉成型し、Pdと Al_2O_3 とからなる比較例触媒No.C3を得た。

比較例 4

比較例3の方法において、硝酸パラジウムの代わりに、ジニトロジアミノPtを用いた以外は同一の条件でPtと Al_2O_3 とからなる比較例触媒No.C4を得た。

触媒活性評価

サイコロ状とした本実施例触媒No.1~9および比較例触媒No.C1~C4を用い、第1表に示した理論空燃比のモデルガス中での 50°C ~ 600°C における各成分(NO 、 CO 、 HC)の昇温浄化特性を測定した。その結果のうち、実施例触媒No.1を第1図に比較例触媒No.C1(従来の自動車排気用三元触媒)を第2図に示した。

実施例触媒No.1は 200°C において CO 、 HC 、 NO を100%浄化することができる。しかし、比較例触媒No.C1は、 200°C においても40~80%程度低い浄化率であるにすぎない。

また、上記各触媒の測定結果を NO 、 CO 、 HC の50%浄化率温度で整理して第2表に示した。

第 1 表

モデルガス組成 (V o 1 %)	
NO	0 . 1 2
O_2	0 . 6 4 6
CO	0 . 7
H_2	0 . 2 3 3
THC (ppm)	1 6 0 0
CO_2	1 0 . 0
$\text{H}_2 \text{ O}$	3 . 0
N_2	残 り

第 2 表

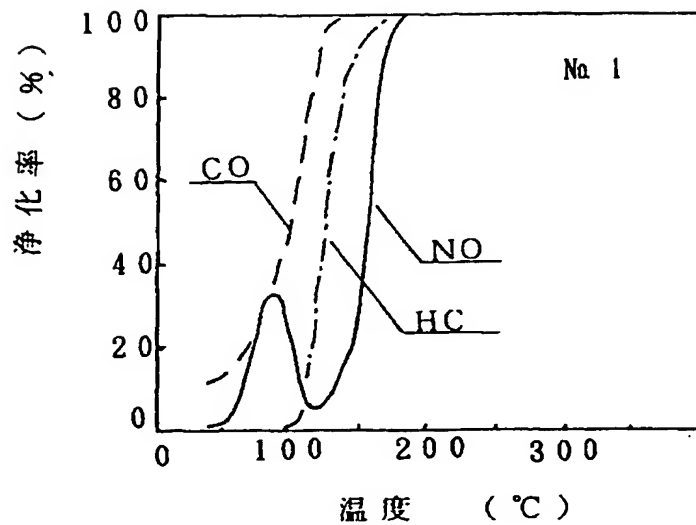
触媒No.	触媒調製法	触 媒 成 分	貴金属含有量 (at %)	50%浄化率温度 (%)		
				NO	CO	HC
1	共沈法	Pd/Co ₃ O ₄	1	154	97	123
2	共沈法	Pt/Co ₃ O ₄	0.4	202	145	171
3	水和物/含浸法	Pd/Co ₃ O ₄	1	166	113	139
4	水和物/含浸法	Pt/Co ₃ O ₄	1	166	97	144
5	熱分解/含浸法	Pd/Co ₃ O ₄	1	181	156	184
6	熱分解/含浸法	Pt/Co ₃ O ₄	1	132	129	164
7	熱分解/含浸法	Pd/NiO	3.5	98	110	120
8	熱分解/含浸法	Pd/Fe ₂ O ₃	3.5	153	111	137
9	共沈法	Pd/Co ₃ O ₄ ・NiO	0.76	146	92	115
C1	含浸法	Pt・Rh / Al ₂ O ₃ Ce・La	0.65, 0.25 (Pt) (Rh)	175	170	205
C2	含浸法	Co ₃ O ₄	0	240 °C → 28%	142	181
C3	含浸法	Pd/Al ₂ O ₃	0.13	280	225	270
C4	含浸法	Pt/Al ₂ O ₃	0.073	310	230	315
実施例触媒						
比較例触媒						

実施例触媒No.1は、比較例触媒No.C1等に係（第1図と第2図の比較並びに第2表での比較）、著しく低温活性、特にHCに対し優れていることがわかる。

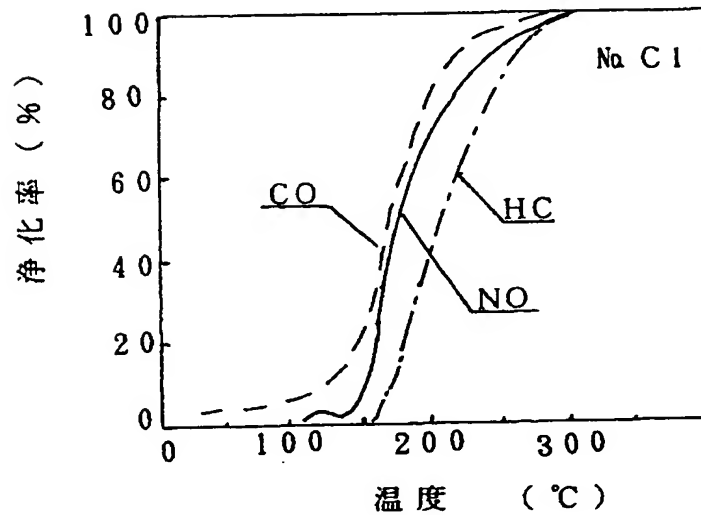
【図面の簡単な説明】

第1図は実施例触媒No.1、第2図は比較例触媒No.C1についての温度に対する浄化率の関係を示した図である。

【第1図】



【第2図】



フロントページの続き

(72)発明者 横田 幸治
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41
番地の1 株式会社豊田中央研究所内
(72)発明者 松本 伸一
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自
動車株式会社内

審査官 繁田 えい子

(56)参考文献 特開 平1-224047 (J P, A)
特開 昭63-178847 (J P, A)
特開 昭62-152540 (J P, A)
特開 昭62-176544 (J P, A)
特開 昭63-185453 (J P, A)
特開 昭58-189035 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B名)

B01J 21/00 - 37/36

B01D 53/86